



昆明医学院
KUNMING MEDICAL COLLEGE

精品课程《医学化学》

第5章 对映异构

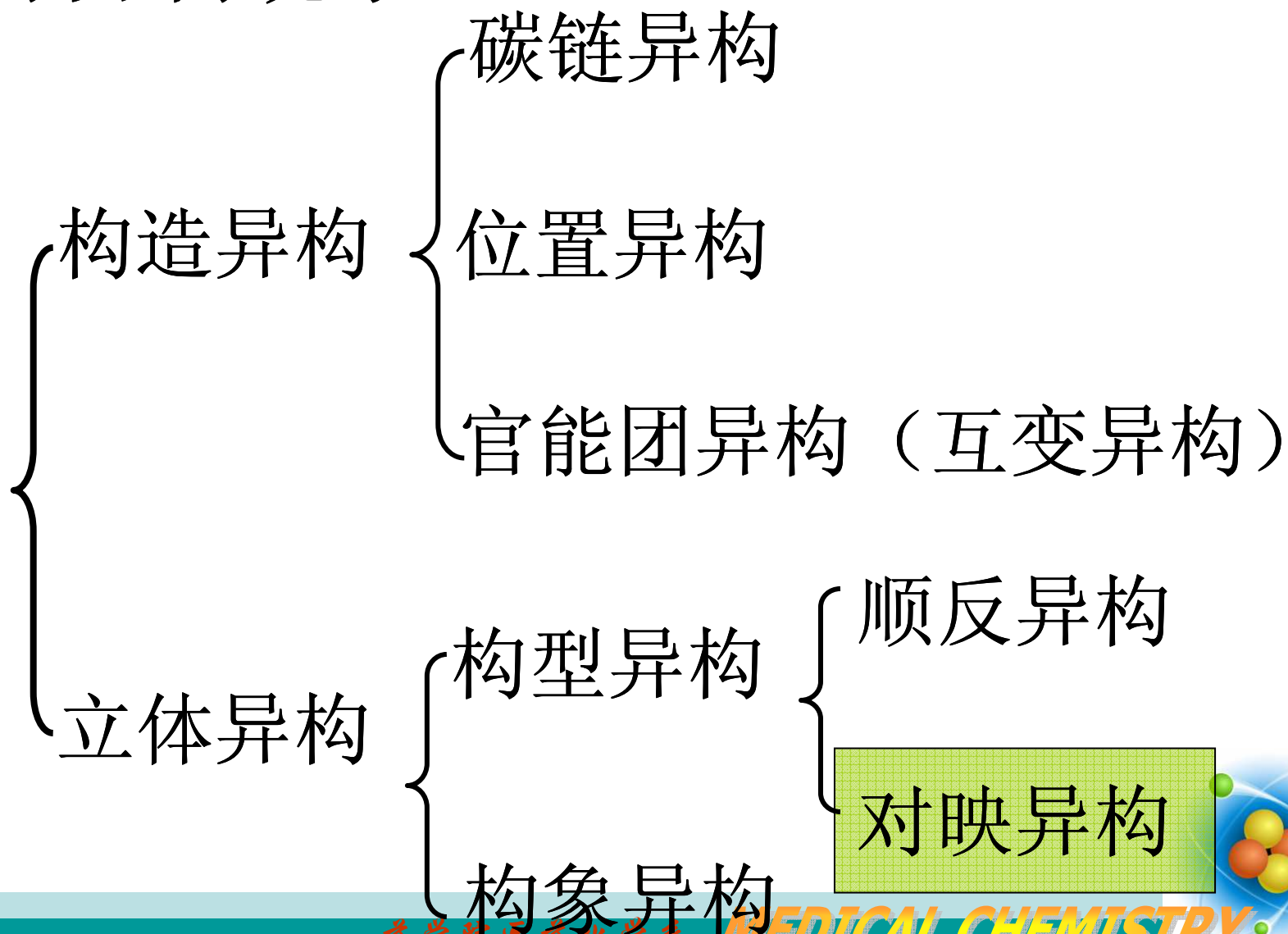
Enantiomerism



药学院医药化学系 **MEDICAL CHEMISTRY**



同分异构现象：





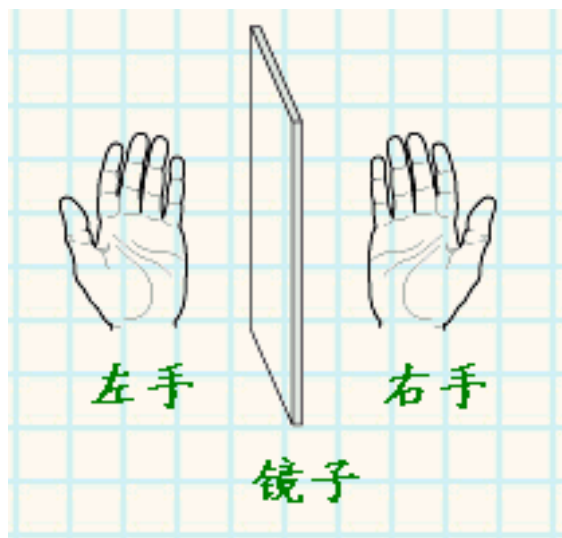
目的要求

- 熟悉手性与对映异构现象
- 了解分子手性和对称性的关系
- 掌握手性化合物的表示方法（**Fischer**投影式）
- 掌握手性化合物构型的确定及构型的标记
- 熟悉含一个及两个手性碳原子化合物的对映异构

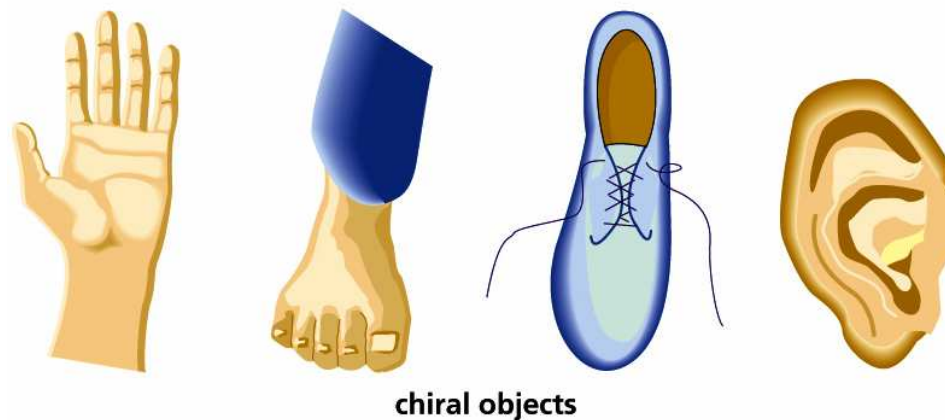




5.1 对映异构现象

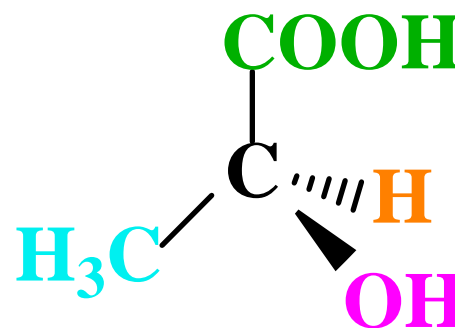
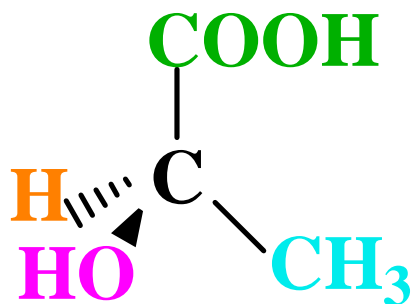


1、手性
(*chirality*): 互为
实物和镜像关系，
但不能完全重合的
特征。





乳酸



2、手性分子

chiral molecules

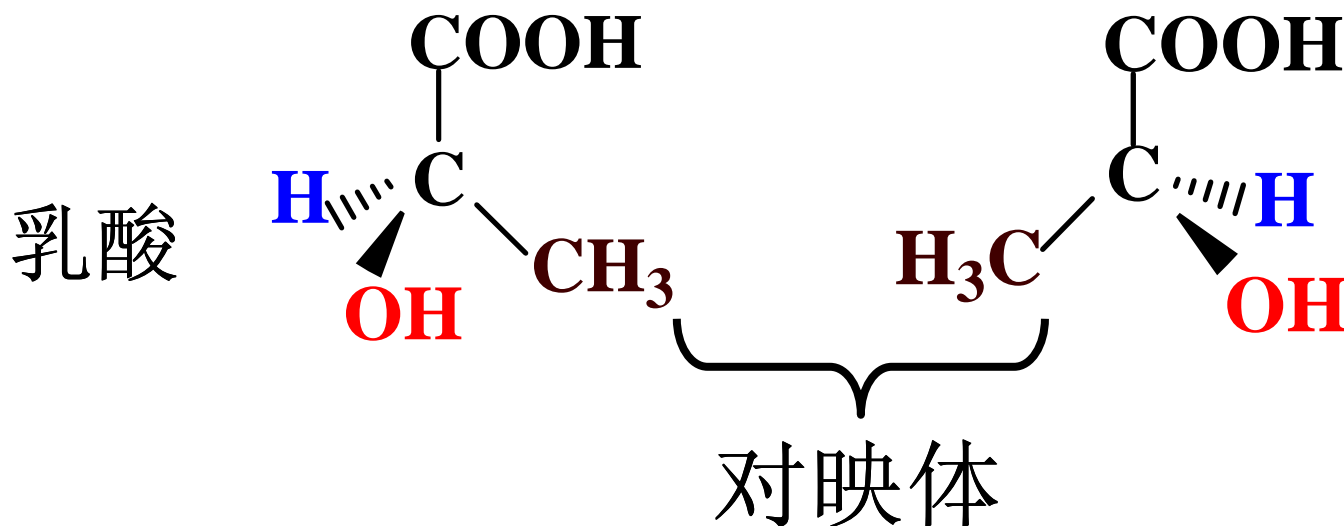
具有手性的分子（不能与自身镜像重合的分子）





3、对映异构体(*enantiomers*)和对映异构现象(*enantiomerism*)

具有相同的分子构造，构型不同的**两个分子**，互为镜像，不能重合，互称为对映异构体。这样的现象叫对映异构现象。

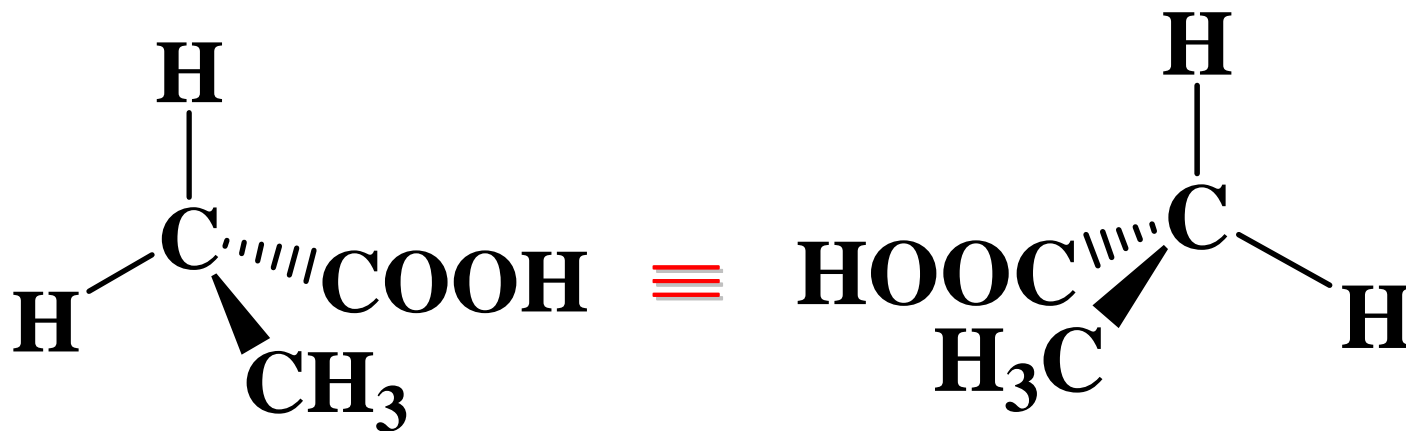


手性是产生对映异构现象的必要条件。



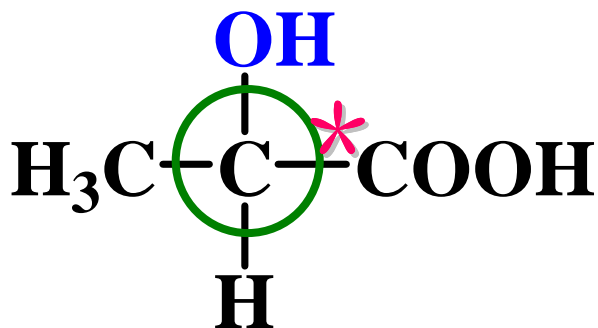


4、非手性分子(*achiral molecules*):能够与自身镜像重合的分子(无对映体)。

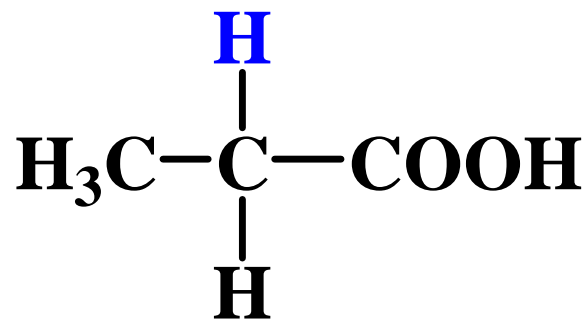


丙酸





乳酸

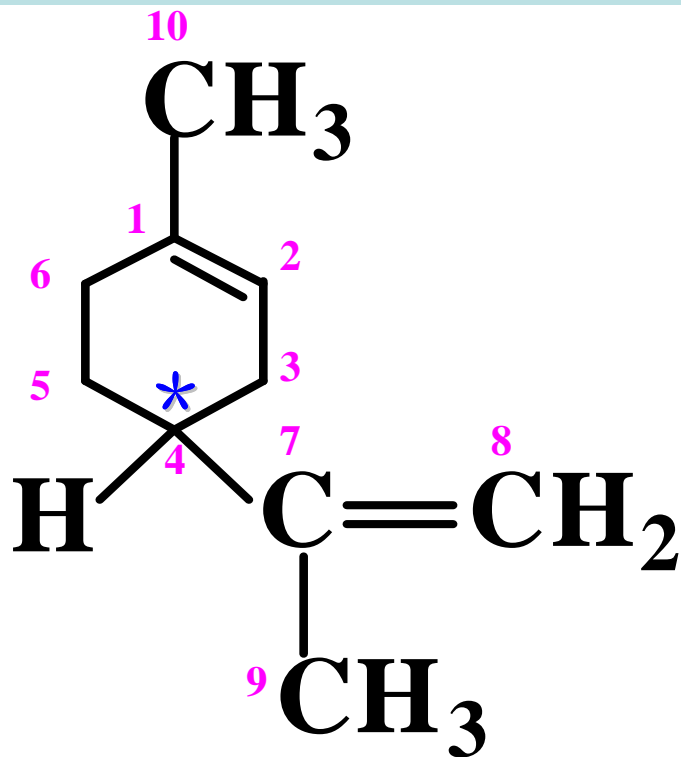


丙酸

5、**手性碳**(*chiral carbon atom*)或**手性中心**(*chiral center*): 连有四个不相同基团的碳原子。

手性碳的存在不是产生手性分子的绝对条件。





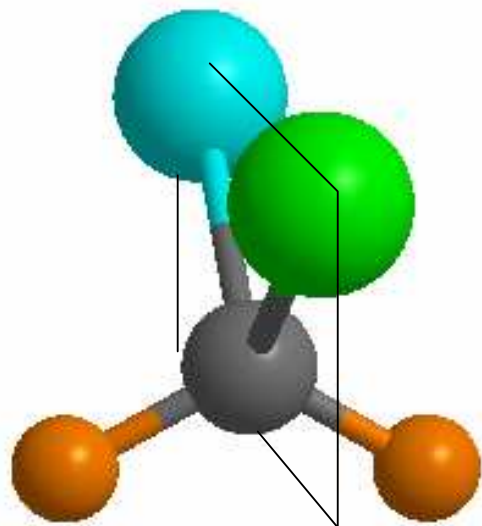
柠檬油精

- 注意：
- 双键及三键碳不是手性碳
 - 环上的手性碳



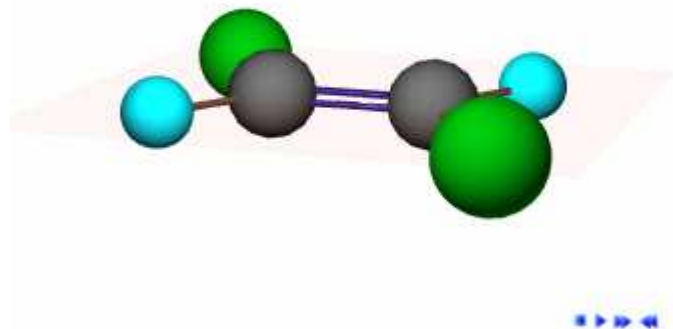
5.1.2 分子的手性和对称性

1、对称面 (*symmetrical plane*)



☀️ 有对称面的分子为**非**手性分子，无对映体。

✓ 饱和碳原子上连有两个或两个以上相同的原子或基团时，分子有对称面。

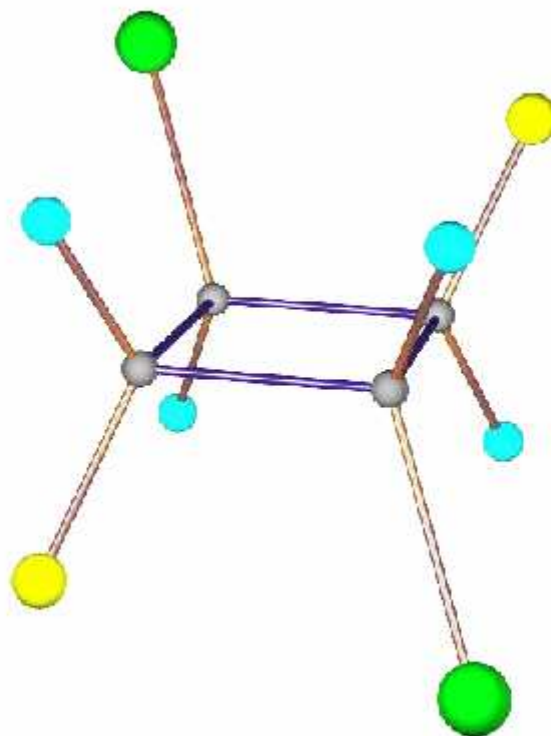


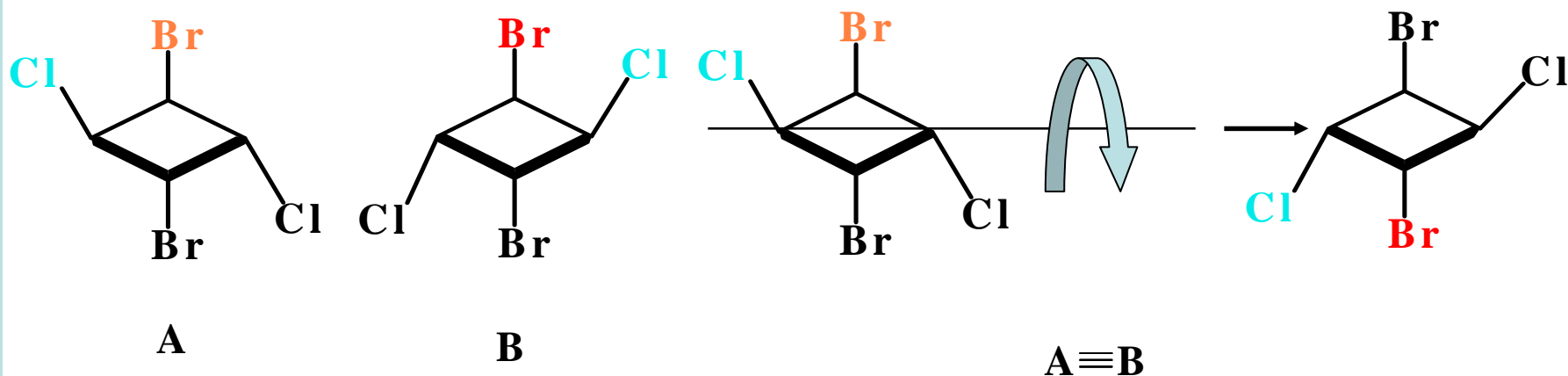
✓ 平面分子有对称面。



(2) 对称中心(*symmetrical center*)

反-1,3-二氯-反-2,4-二溴环丁烷





🌻有对称中心的分子为非手性分子，无对映体。

✓手性分子是不对称分子，不含以上两种对称因素，分子与其镜象不能重合，有对映异构体。

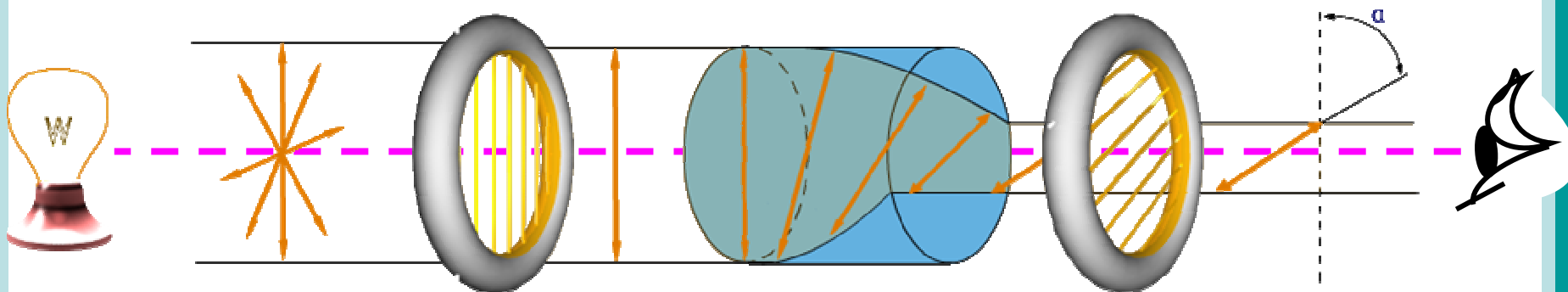




5.2 对映异构体的旋光性（了解）

旋光性(*optical activity*): 使偏振光振动平面旋转的性质

旋光仪(*polarimeter*):



光源

起偏镜

样品管

检偏镜

旋光度(*rotation*): 旋光性物质使偏振光旋转的角度[使其向右偏转的叫右旋体(+), 反之为左旋体(-)]



比旋光度 $[\alpha]_{\lambda}^t$: 旋光性物质的特征常数
specific rotation

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{\rho_B \times l}$$

A —旋光度;

ρ_B —质量浓度(g/mL);

t —温度;

l —样品管长度(dm);

λ —波长,

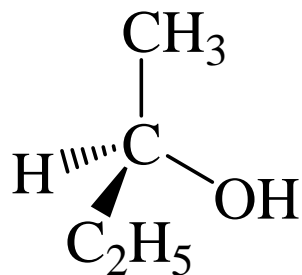
钠光: **D, 589nm**





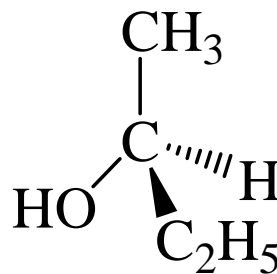
- 1、手性分子必旋光，旋光的分子必定是手性分子
- 2、一对对映异构体包括一个左旋体和一个右旋体，两者比旋光度绝对值相等，但旋光方向相反。

(-)-2-丁醇



$$[\alpha]_{\text{D}} = -13.25^{\circ}$$

(+)-2-丁醇



$$[\alpha]_{\text{D}} = +13.25^{\circ}$$

- 3、等量左旋体和右旋体混合得到外消旋体，旋光度为零。

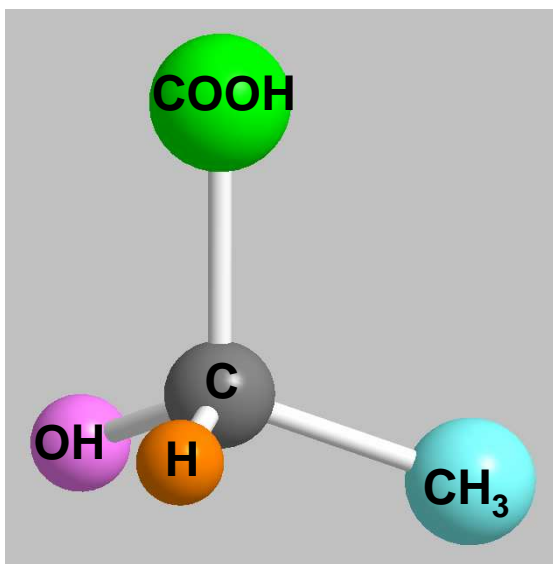




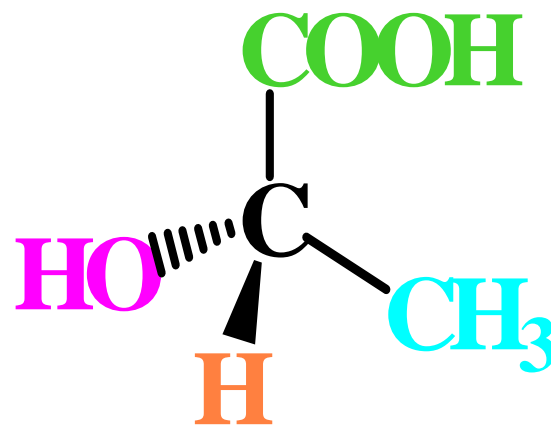
5.3 对映异构体的标记

5.3.1 对映异构体的表示方法

1、分子模型、透视式



模型

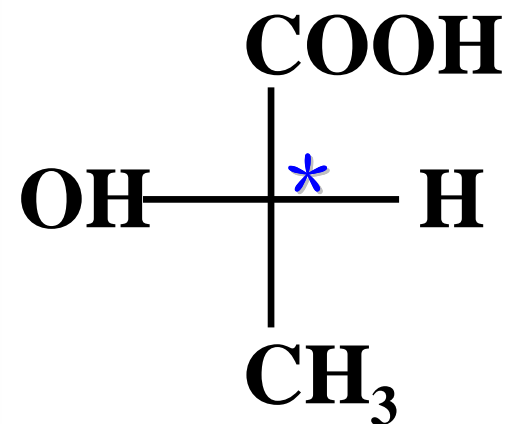
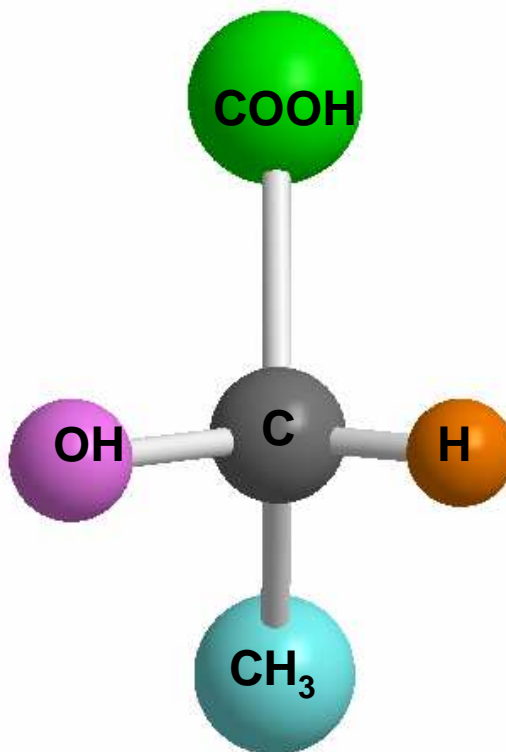
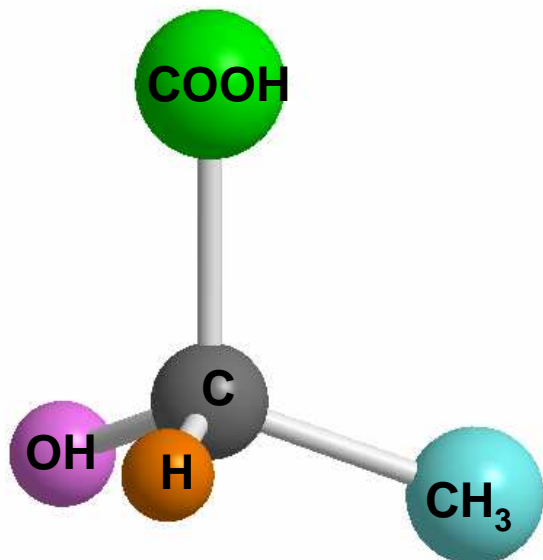


透视式





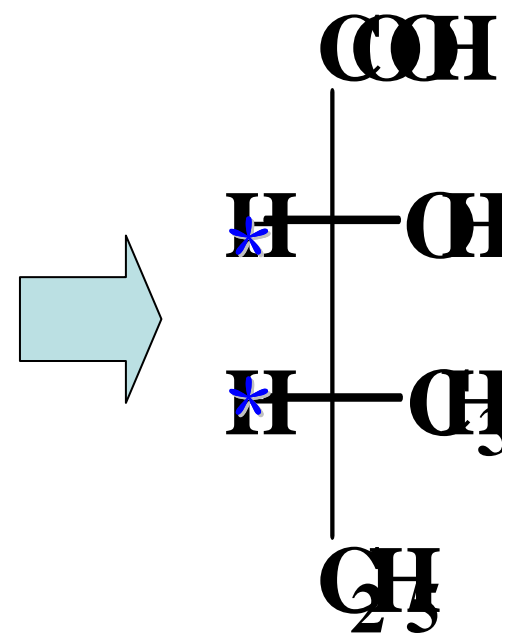
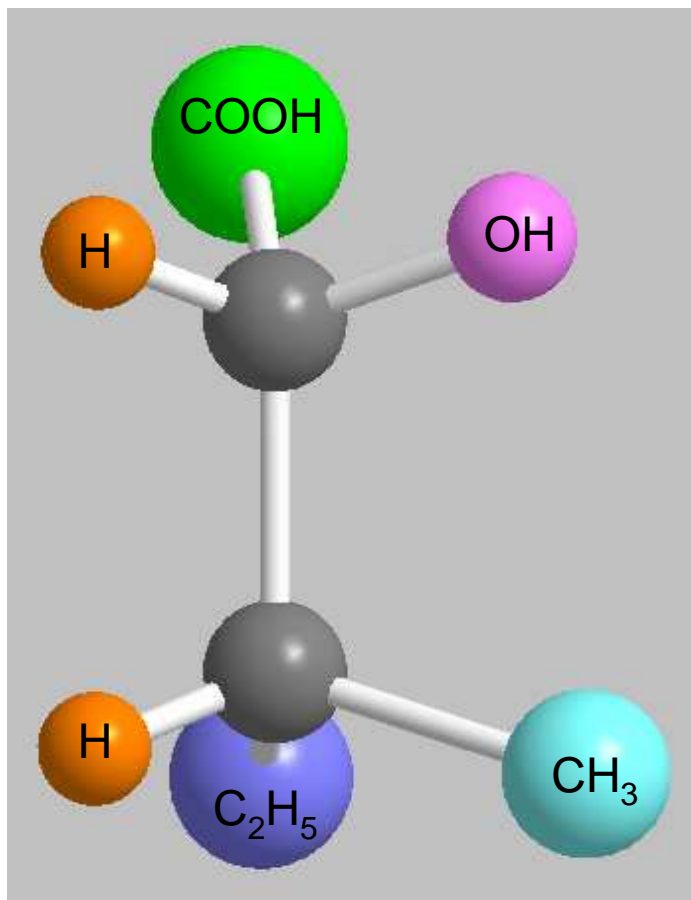
2、Fischer投影式



投影规则:

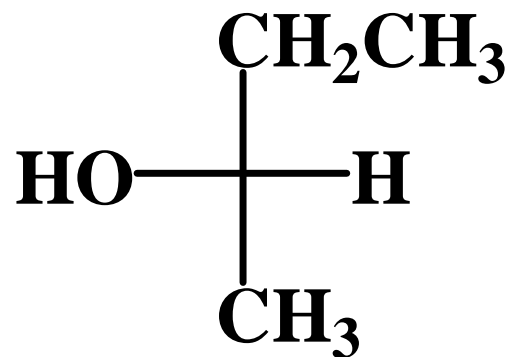
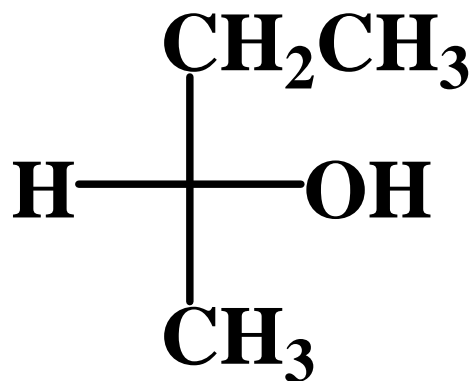
- 主链直立，编号最小的碳原子置于顶端
- 横前竖后纸平面
- 十字交叉点表示手性碳



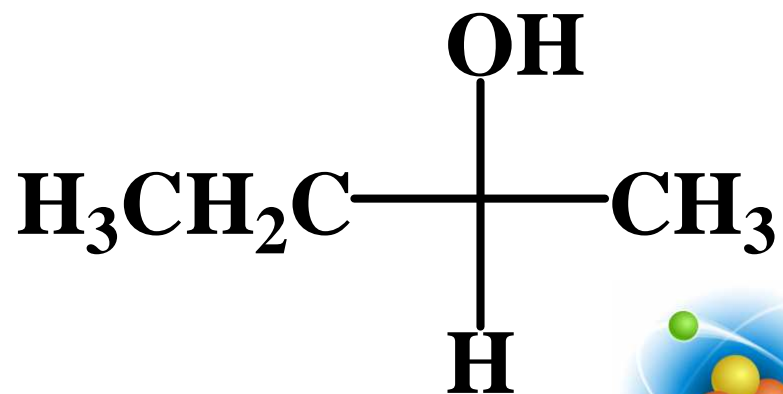
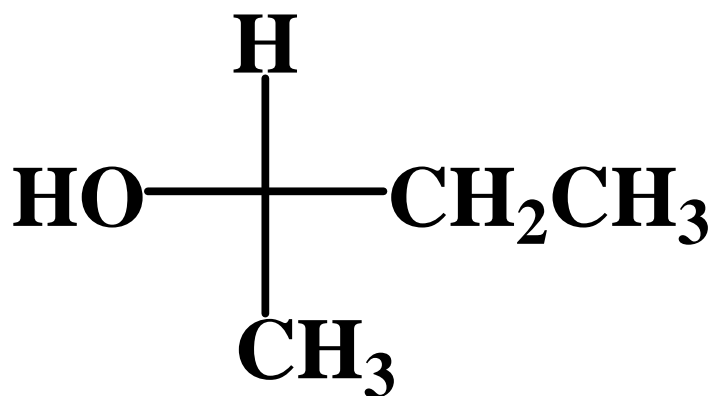


变为重叠式再投影





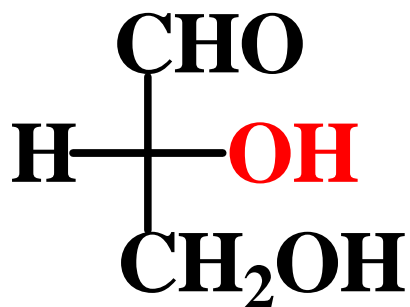
构型相同还是不相同?



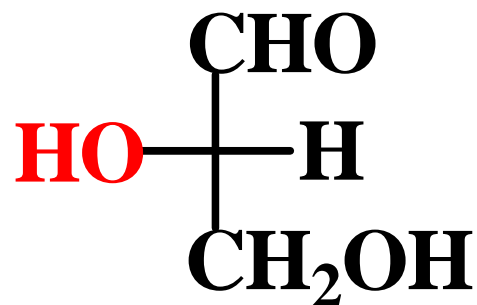


5.3.2 对映异构体的标记

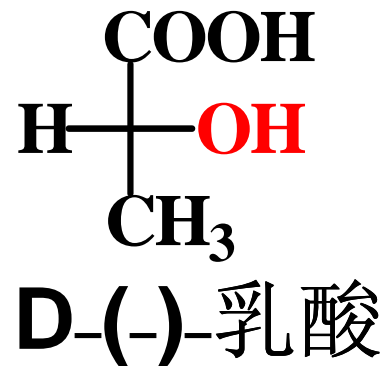
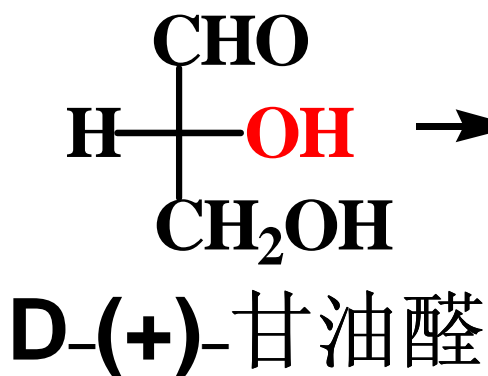
1、D/L构型标记法（相对构型标记法）



D-(+)-甘油醛



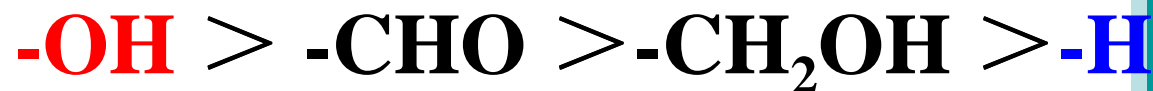
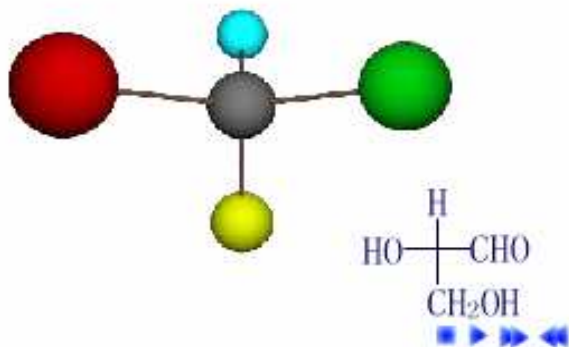
L-(-)-甘油醛



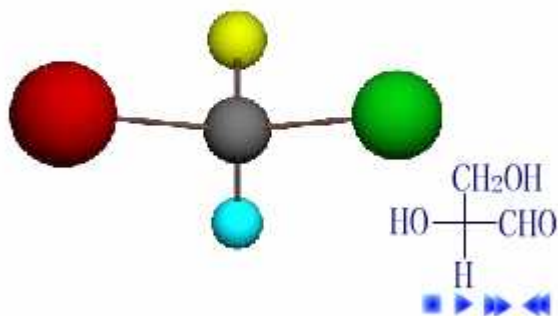


2、R/S构型标记法（绝对构型标记法）

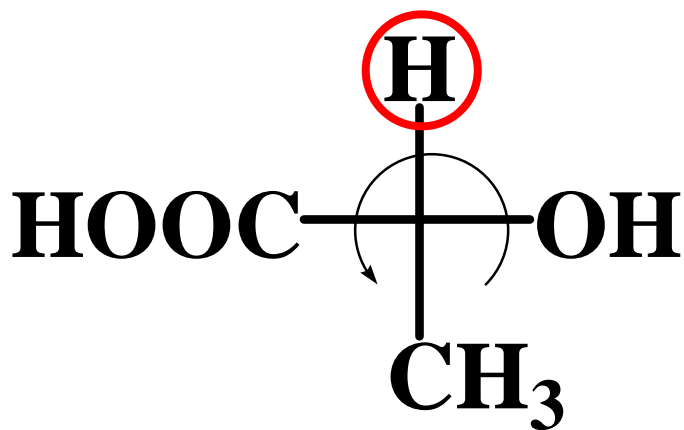
- 将手性碳原子的4个原子或基团按“次序规则”排列次序



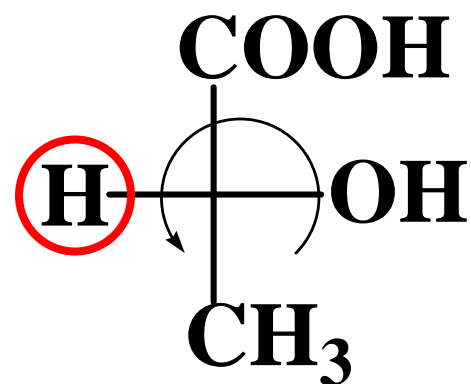
- 将排序最小原子或基团远离观察者



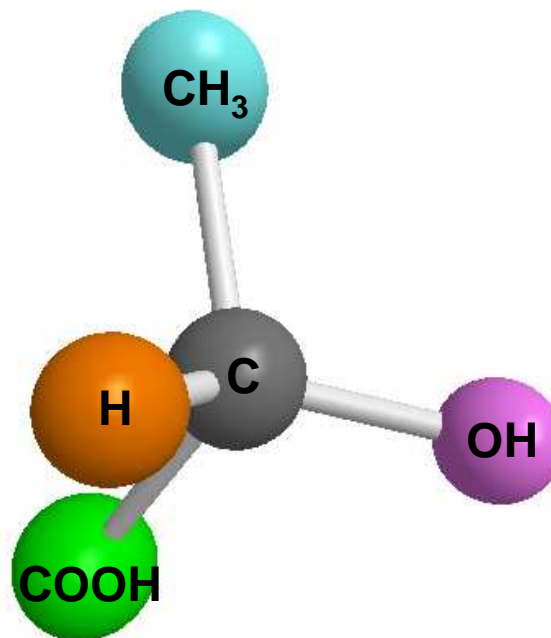
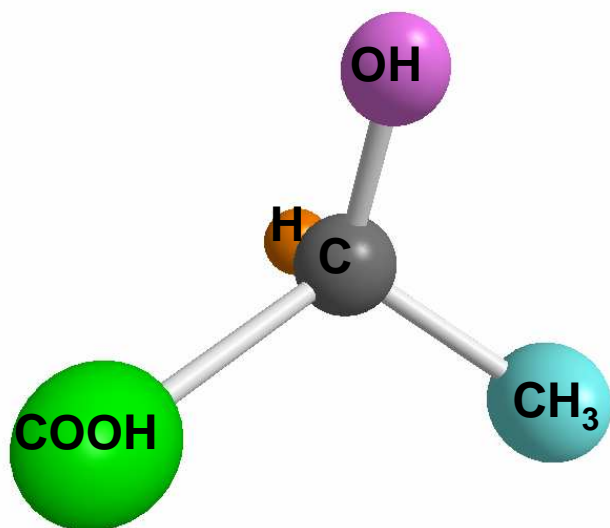
- 由大到小排列剩下基团，
顺时针为**R**构型，逆时针为**S**构型。

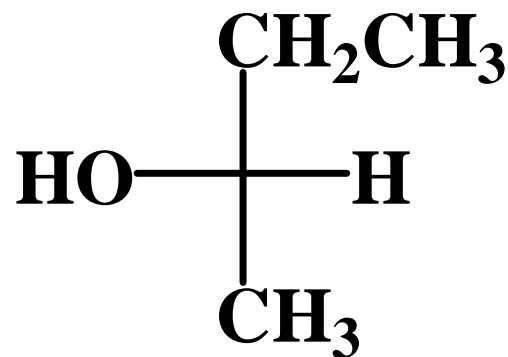
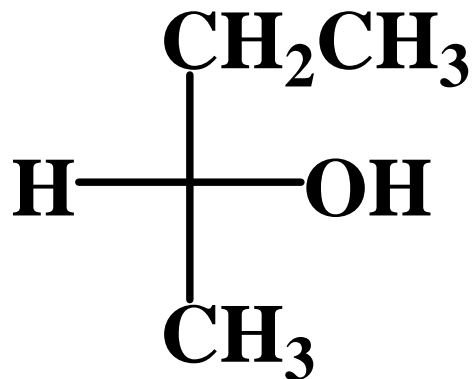


S构型

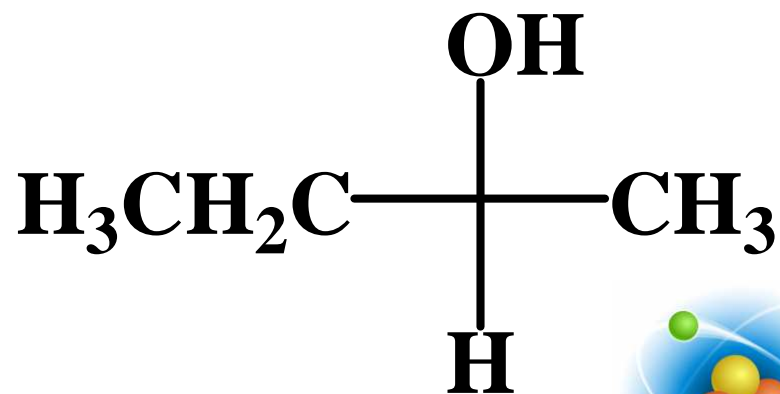
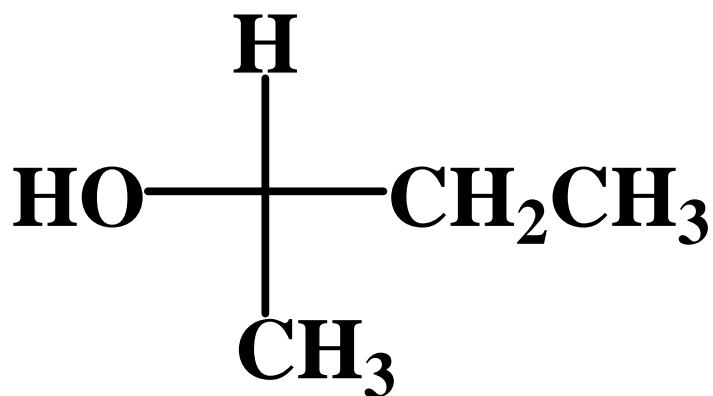


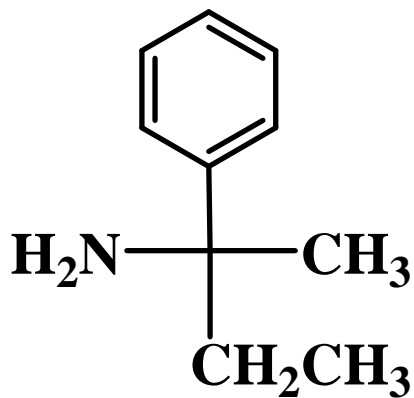
R构型



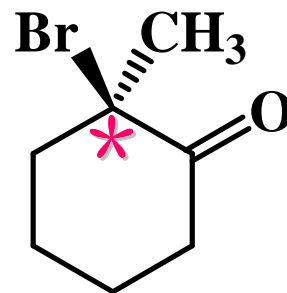


构型相同还是不相同？

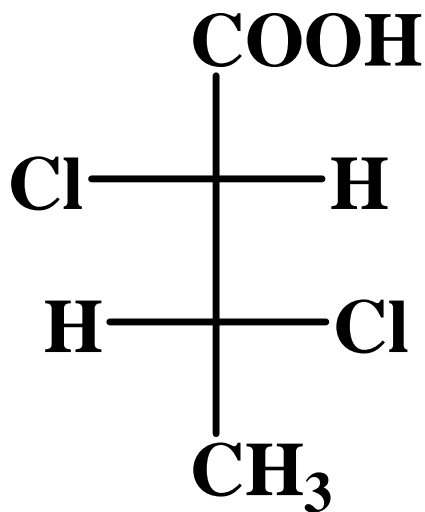




S



R



2R, 3R

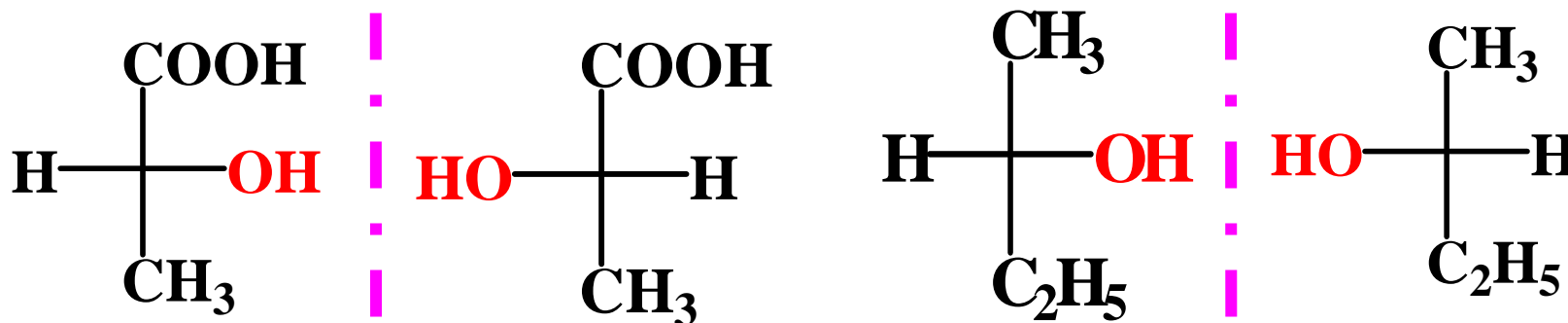




5.4 手性碳原子与对映异构体

5.4.1 含一个手性碳原子的化合物

含一个手性碳原子的化合物一定是手性分子，有一对对映异构体。

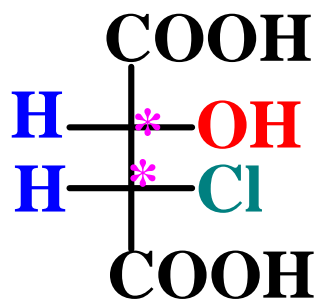




5.4.2 含两个手性碳原子的化合物

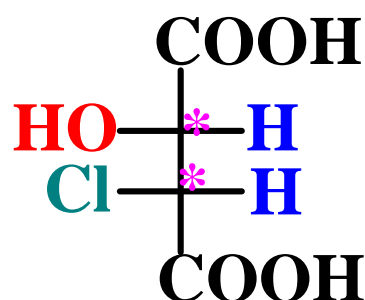
1、含两个不同手性碳原子的化合物

氯代苹果酸 (2-羟基-3-氯丁二酸)



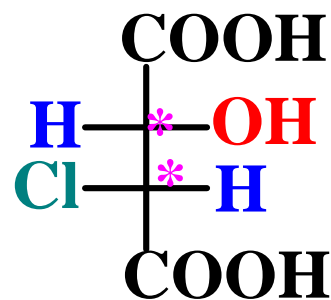
(2*S*,3*S*)

(I)



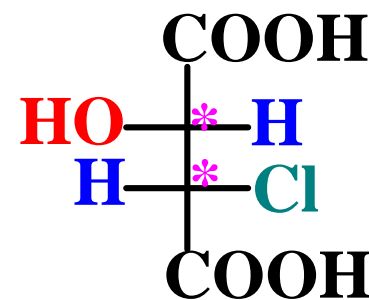
(2*R*,3*R*)

(II)



(2*S*,3*R*)

(III)



(2*R*,3*S*)

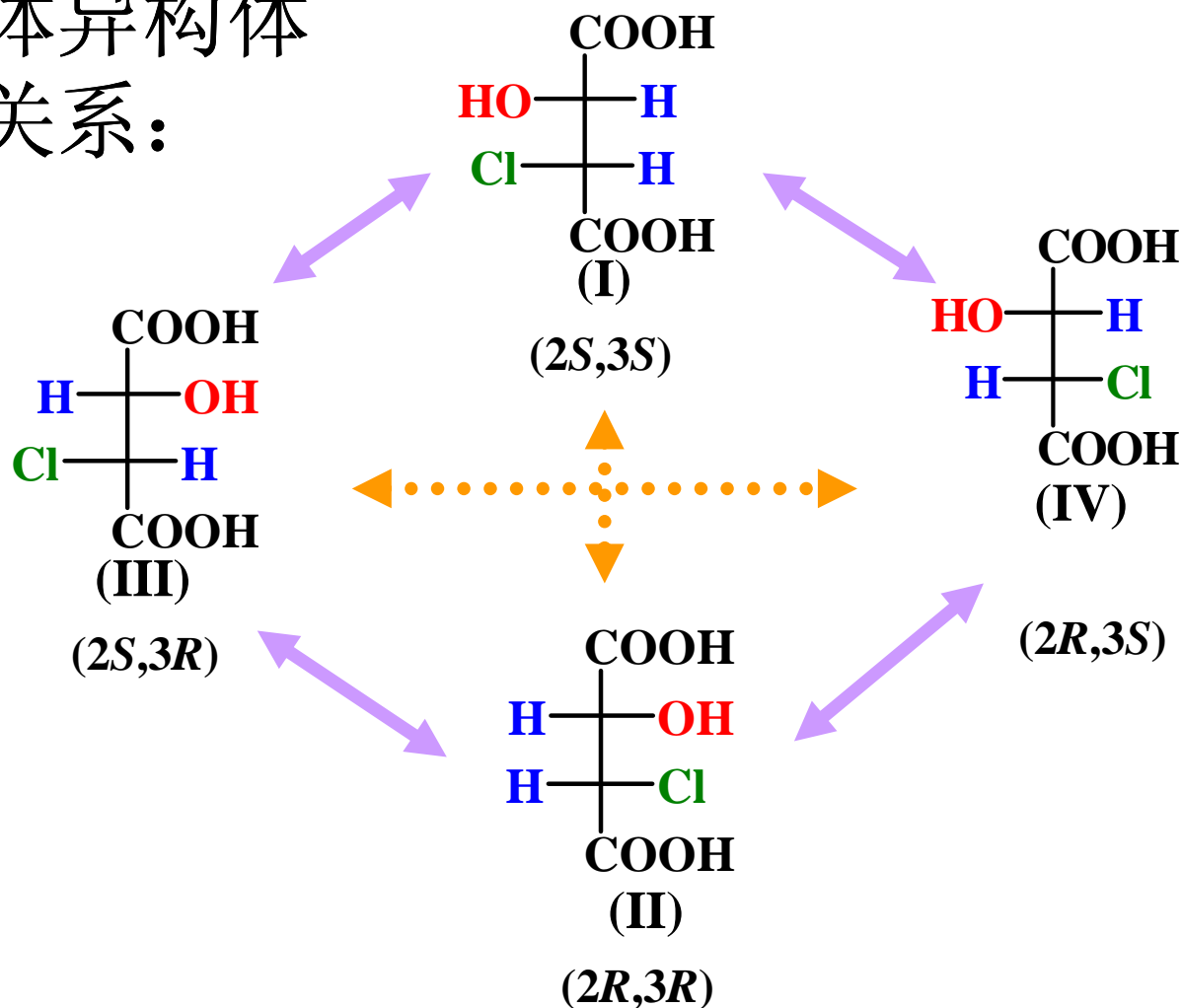
(IV)

含有 n 个手性碳原子的分子，应有 2^n 个立体异构体





各立体异构体
间的关系:

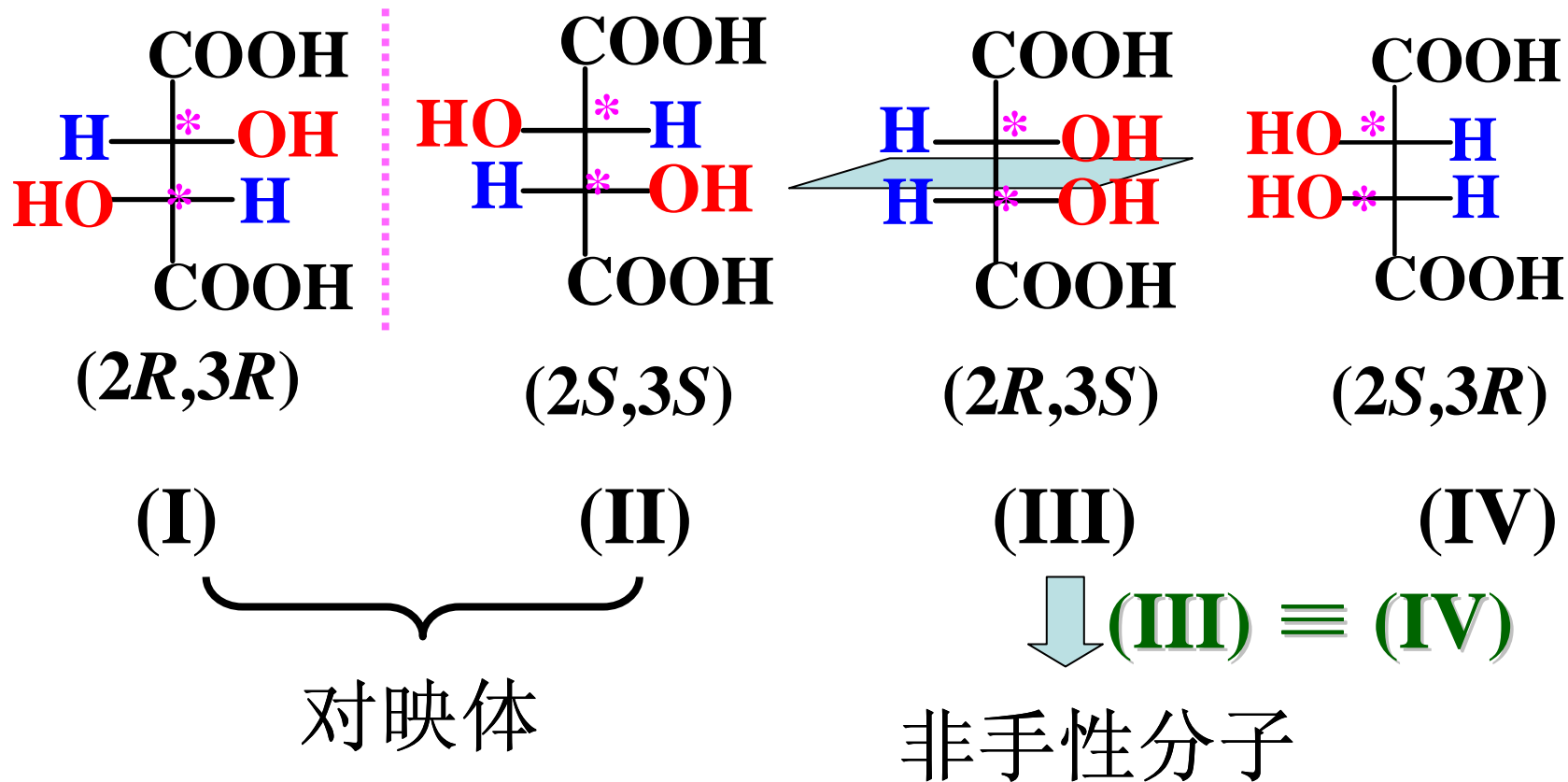


非对映异构体(*diastereomer*): 不是实物与镜像关系的立体异构体

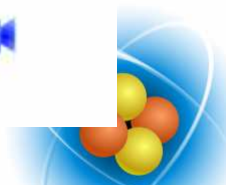
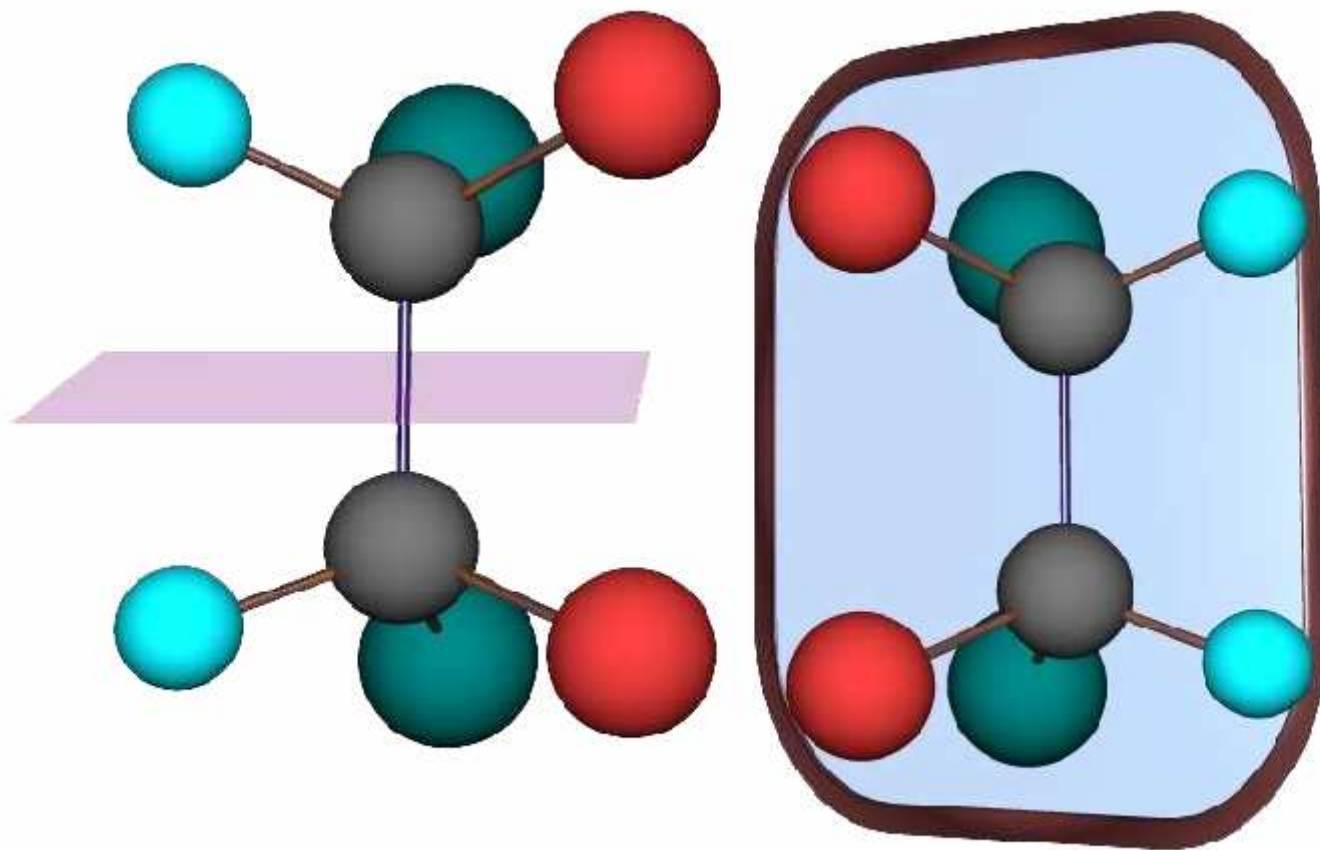




2、含两个相同手性碳原子的化合物



内消旋体：含有多个手性碳，但因存在对称因素而使分子物旋光性的化合物。
(*mesomer*)

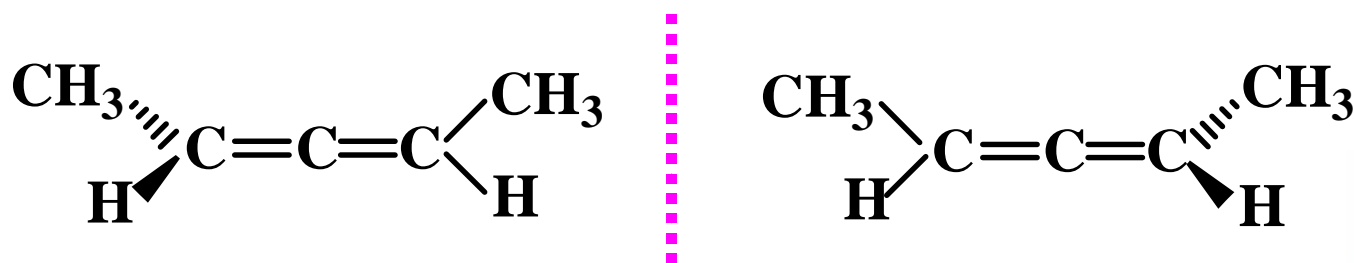
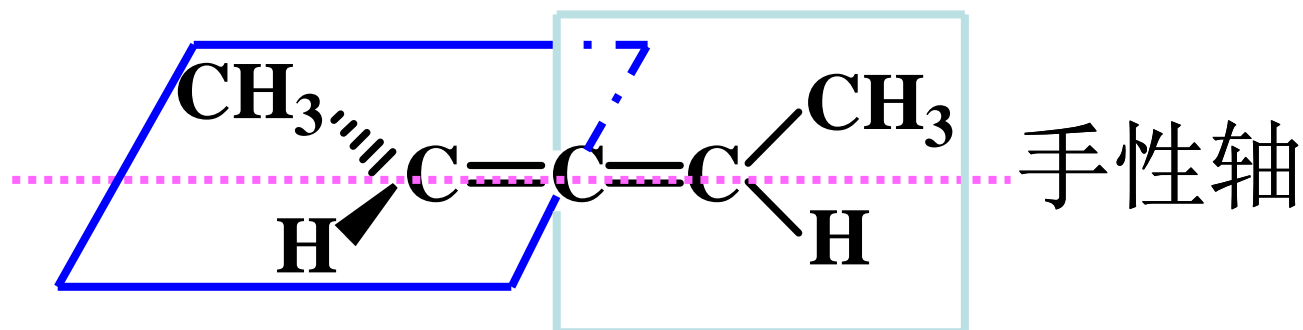




5.4.3 不含手性碳原子的化合物

1、 丙二烯型化合物

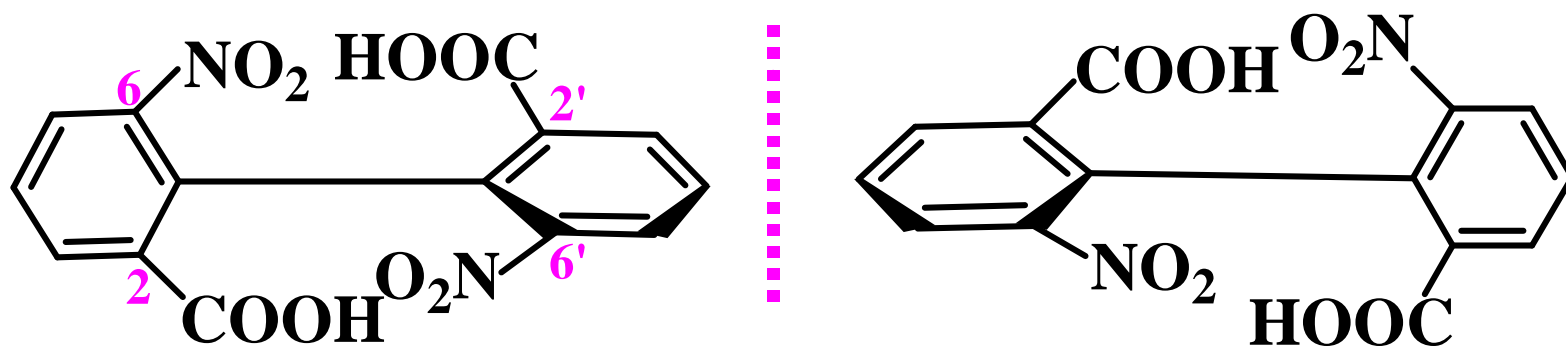
2,3-戊二烯:





2、联苯型化合物

6,6' -二硝基联苯-2,2' -二甲酸:

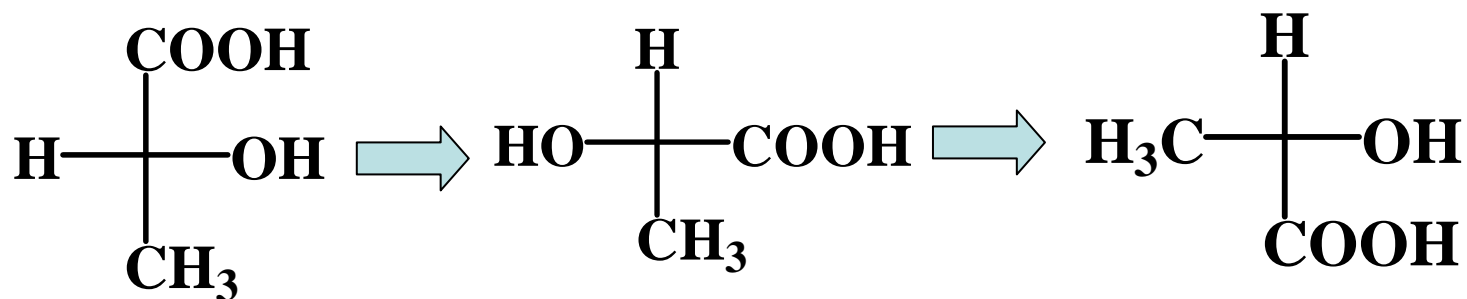


由于单键旋转受到阻碍而产生的立体异构现象





- 将手性碳上的一个原子或基团固定，其它三个原子或基团按顺时针或逆时针旋转，构型不变。



均为同一构型

- 投影式不可离开纸面翻转。





3、Fischer 投影式的特性：

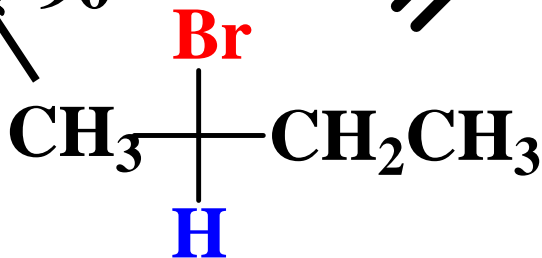
- 将投影式在纸面上旋转 90° 或其倍数，得到它的对映体：



(+)-2-溴丁烷

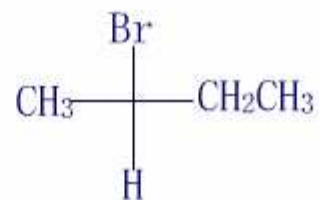
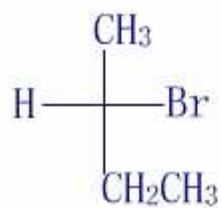
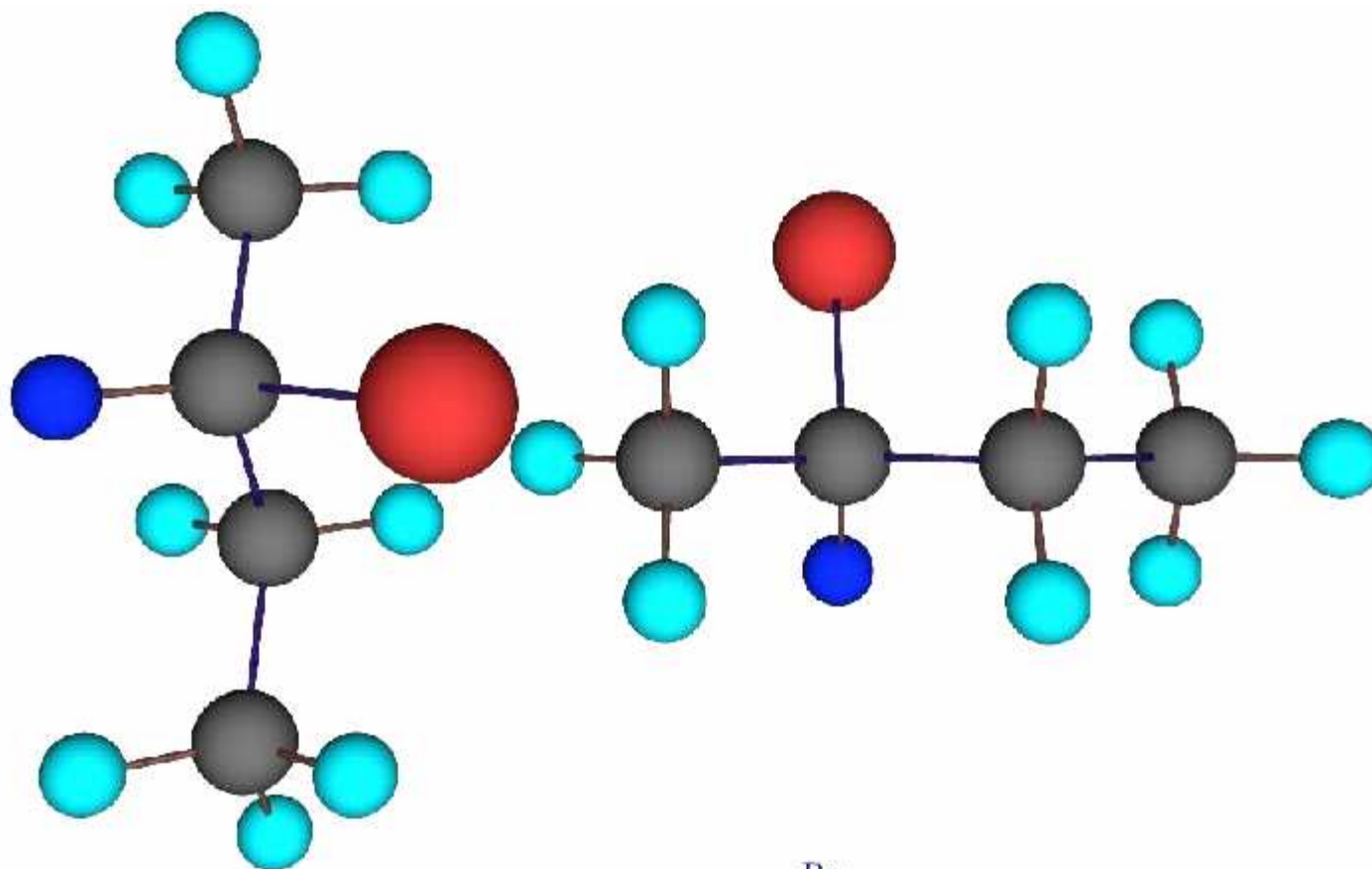
(-)-2-溴丁烷

旋转 90°



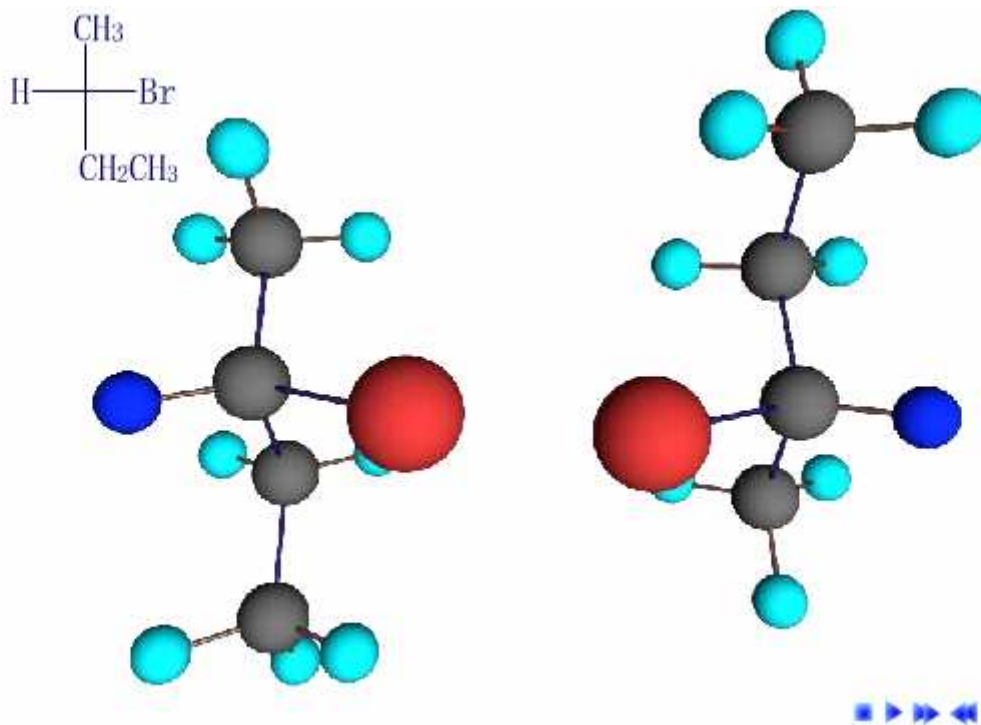
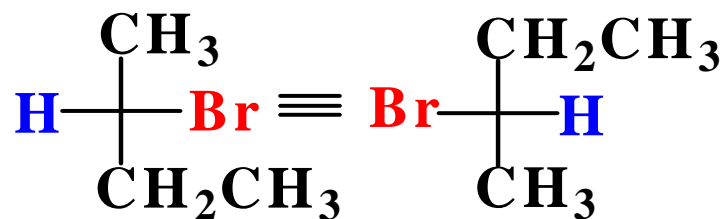
(-)-2-溴丁烷

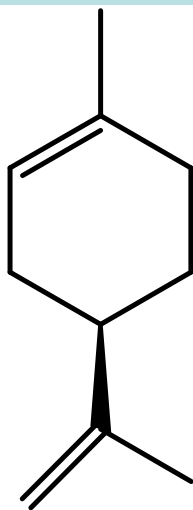




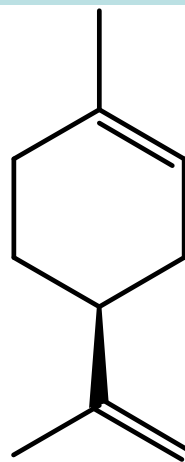


- 将投影式在纸面上旋转 180° 或其倍数，构型不变





橙子味



柠檬味

